ÜBER

NAPHTOLCARBONSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ERNST BURKARD

AUS SOLOTHURN.

SOLOTHURN,

DRUCK VON BURKARD & FRÖLICHER.

1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0137

ÜBER

NAPHTOLCARBONSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ERNST BURKARD

AUS SOLOTHURN.

SOLOTHURN,

DRUCK VON BURKARD & FRÖLICHER.

1889.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Hofrath Professor Dr. Schmitt

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Die Naphtolcarbonsäuren waren schon mehrmals Gegenstand eingehender Untersuchungen. Eller[1]) und Schæffer[2]) charakterisirten die Naphtole als Phenole des Naphtalins durch Ueberführung derselben nach der Kolbe-Lautermann'schen Salicylsäuresynthese in Carbonaphtolsäuren. Batter-shall[3]) und Stumpf[4]) führten die 4 isomeren Sulfonaphtoësäuren durch Kalischmelze in 4 isomere Oxynaphtoësäuren über, welche sich von den von Eller und Schæffer beschriebenen Säuren als verschieden erwiesen. Ferner wurde durch Kaufmann[5]) eine neue durch Oxydation von β-Naphtolaldchyd erhaltene β-Naphtolcarbonsäure beschrieben.

Die vorliegende Experimental-Untersuchung wurde angeregt, um die Anwendbarkeit der neuen Methode zur Darstellung von Oxycarbonsäuren von R. Schmitt[6]) auf die Naphtole zu studiren. Bei günstigem Erfolge war zu hoffen, einige Beiträge zur Kenntniss der, trotz mehrfacher Bearbeitung, noch wenig untersuchten Naphtolcarbonsäuren bieten zu können.

---

[1]) B. B. 1. 248.
[2]) Ann. 152. 277. und 291.
[3]) Ann. 168. 114.
[4]) „ 188. 1.
[5]) B. B. 15. 806.
[6]) Journal für prakt. Chem. [2] 31. 397.

I.

Trennung von α- und β-Naphtol.

Da mir zur Zeit nicht eine grössere Quantität reiner Naphtole zur Verfügung standen, war ich veranlasst, eine Methode zur Reinigung der Handelsprodukte auszuarbeiten. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle über einige bezügliche Beobachtungen zu berichten.

1) Bei der Destillation eines Gemenges von α- und β-Naphtol mit Wasserdämpfen ist das zuerst übergehende Produkt reines α-Naphtol vom Schm.-P. 96°. Das Verfahren lässt sich aber nicht zur Trennung der Naphtole verwerthen, da durch Anreicherung von β-Naphtol im Destillationsgefäss die Trennung unvollständig und schliesslich die Operation auch zu zeitraubend ist.

2) Die Destillirbarkeit des Diphenylcarbonats $CO(OC_6H_5)_2$ liess hoffen, dass die Naphtylcarbonate ein analoges Verhalten zeigen, die beiden isomeren Ester durch fractionirte Destillation zu trennen und durch Verseifen derselben die reinen Naphtole zu erhalten wären.

Darstellung von α-Dinaphtylcarbonat.

Ich leitete gasförmiges Chlorkohlenoxyd in die wässerige Lösung von α-Naphtolnatrium so lange ein, als dasselbe vollständig absorbirt wurde. Es bildete sich hierbei eine ölige Ausscheidung, welche nach dem Abgiessen des darüberstehenden Wassers, auf Zusatz von wenig Alkohol, krystallinisch erstarrte. Mit verdünnter Natronlauge gieng das beigemengte Naphtol in Lösung. Die Krystallmasse wurde filtrirt und zur Entfärbung mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Aus Chloroform oder verdünntem Alkohol krystallisirt die Subtanz in wohlausgebildeten Nadeln, die bei 130° schmelzen Das α-Dinaphtylcarbonat ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, löslich in verdünntem Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

angewandte Substanz = 0,2890 gr.
gefunden CO_2 = 0,8446 gr.
» H_2O = 0,1289 gr.

Berechnet auf $CO(OC_{10}H_7)_2$	Gefunden:
C . . . . 80,0 %	79,7 %
H . . . . 4,7 %	4,9 %

Darstellung von β-Dinaphtylcarbonat.

Beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in die wässerige Lösung von β-Naphtolnatrium scheidet sich das β-Dinaphtylcarbonat sofort flockig aus. Es wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um Naphtol zu entfernen und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind der isomeren Verbindung des α-Naphtols ganz entsprechend. Sein Schm.-P. liegt bei 168°. Die beiden Dinaphtylcarbonate destilliren zwischen 280° bis 300° unter starker Zersetzung.

Eine Trennung der beiden Naphtole war demnach mit Hilfe dieser Verbindungen nicht zu erreichen.

3. Ich stellte mir durch Zusammenschmelzen gleicher Theile α- und β-Naphtol eine innige Mischung dar, pulverte dieselbe möglichst fein und suspendirte sie in kaltem Wasser. Durch Zusatz der berechneten Menge nicht zu concentrirter Natronlauge führte ich etwas mehr als die Hälfte der Mischung ins Natriumsalz über und destillirte mit Wasserdämpfen. Auffallenderweise destillirte reines β-Naphtol über, auf Zusatz von etwas Salzsäure, dagegen ein Gemenge beider Naphtole. Dieses Resultat lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass das leichter flüssige α-Naphtol sich stärker sauer verhält, als β-Naphtol.

Gestützt auf diese Beobachtung unternahm ich

4) eine Reihe von Versuchen durch fractionirtes Ueberführen in das Natriumsalz eine Trennung von α- und β-Naphtol zu erreichen.

Ich kam bei jedem Mengenverhältniss von α- zu β-

Naphtol zum gewünschten Resultat, wenn ich folgende Punkte berücksichtigte.

a) Möglichst feine Zertheilung des zu reinigenden Naphtols.

b) Vermeidung jeder Temperaturerhöhung beim Lösen in Natronlauge.

c) Mindestens zweimalige Wiederholung der Operation, wobei stets ein kleiner Theil der zu isolirenden Isomeren verloren gegeben werden muss, also bei der Reindarstellung von α-Naphtol im Rückstand, bei der β-Naphtolgewinnung ein kleiner Theil β-Naphtol ins Filtrat.

II.

Einwirkung von Kohlensäure auf α-Naphtolnatrium.

Das Ausgangsmaterial zu den hier zu besprechenden Versuchen bildet absolut trockenes α-Naphtolnatrium. Ich stellte mir dasselbe dar, indem ich reines α-Naphtol in der berechneten Menge genau titrirter alkoholischer Natronlauge auflöste, den Alkohol im Wasserstoffstrome abdestillirte und das Salz im Kolben bei 180° — 185° trocknete. Nach dem Zerschlagen des Kolbens wurde der feste Kuchen des sehr hygroskopischen Salzes in einer Reibschale möglichst rasch gepulvert und dann nochmals bis zum constanten Gewicht im Wasserstoffstrom getrocknet.

Ich erhielt auf diese Weise das Salz als ein weisses oder hellgraues Pulver, das die Schleimhäute stark reitzt und sich in Wasser klar löst. Die wäserige Lösung zersetzt sich an der Luft ziemlich rasch, färbt sich schmutzig grün und scheidet Naphtol aus.

Um den Nachweis zu liefern, dass sich das absolut trockene α-Naphtolnatrium dem Phenolnatrium analog verhalte, versuchte ich die Darstellung des α-naphtolkohlen-

sauren Natriums nach dem von Schmitt[1]) für das phenylkohlensaure Natrium beschriebenen Verfahren.

Ich leitete sorgfältig getrocknete Kohlensäure über eine gewogene Menge von absolut trockenem Naphtolnatrium. Die Absorption war von Anfang eine sehr träge und die Gewichtszunahme auch nach Verlauf von 14 Tagen viel kleiner als der Gleichung

$$C_{10}H_7ONa + CO_2 = CO\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown OC_{10}H_7\end{matrix}$$

entspricht.

Ein günstiges Resultat erzielte ich dagegen, als ich flüssige Kohlensäure auf α-Naphtolnatrium einwirken liess. Ich beschickte einen tarirten Autoklaven mit 29 gr. α-Naphtolnatrium und füllte flüssige Kohlensäure ein, indem ich den Autoklaven mit der mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Eisenflasche in Verbindung brachte. Nach einer halben Stunde liess ich den Ueberdruck an Kohlensäure aus dem Autoklaven ausströmen und constatirte 7 Gramm Gewichtszunahme. Für die angewandte Menge Natriumsalz berechnete sich die zur Ueberführung in Naphtolnatriumcarbonat nöthige Menge Kohlensäure zu 7,6 Gramm. Die Differenz der gefundenen von der berechneten Gewichtszunahme liegt also innerhalb der Grenze der beim Wägen so grosser Massen nicht zu vermeidenden Waagefehler.

Das Reactionsprodukt, ein hellgraues, sehr hygroskopisches Pulver, entwickelt auf Wasserzusatz reichlich Kohlensäure unter Naphtolabscheidung. Entfernt man das letztere aus der wässerigen Lösung durch Extrahiren mit Aether und setzt dann Säure zu der Lösung, so tritt nochmals Abscheidung von Naphtol und Kohlensäureentwicklung ein. Die Zersetzung des Produktes mit Wasser erfolgt somit ganz analog wie beim phenylkohlensauren Natrium,[2])

[1]) Journal für praktische Chemie. [2] 31. 405.
[2]) l. c. [2] 31. 407.

$$2\,CO\begin{matrix}\diagup O\,Na\\ \diagdown O\,C_{10}\,H_7\end{matrix} + H_2O = CO_2 + C_{10}H_7OH$$
$$+ NaHCO_3 + C_{10}H_7ONa$$

und beweist, dass sich flüssige Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur mit α-Naphtolnatrium in dem der Gleichung

$$C_{10}H_7ONa + CO_2 = CO\begin{matrix}\diagup O\,Na\\ \diagdown O\,C_{10}\,H_7\end{matrix}$$

entsprechenden quantitativen Verhältniss zu naphtylkohlensaurem Natrium umlagert.

Eine fernere Bestätigung hiefür ist die zu besprechende Ueberführung desselben in α-naphtolcarbonsaures Natrium.

α-Naphtolcarbonsäure.

Erhitzte ich trockenes α-Naphtolnatrium unter dem Drucke überschüssiger flüssiger Kohlensäure auf 140°, so erhielt ich fast quantitative Ausbeute an α-naphtolcarbonsaurem Natrium:

198 gr. $C_{10}H_7ONa$ lieferten

249 gr. $C_{10}H_6OHCOONa$, was einer Ausbeute von 99,2 % entspricht.

Diese quantitative Umsetzung von 1 Molekül Naphtolnatrium in 1 Molekül naphtolcarbonsaures Natrium beweist, dass die Bildung der α-Naphtolcarbonsäure ganz im Sinne der Salicylsäuresynthese von R. Schmitt verläuft, nämlich in folgenden 2 Phasen:

$$\text{I.}\quad C_{10}H_7ONa + CO_2 = CO\begin{matrix}\diagup O\,Na\\ \diagdown O\,C_{10}\,H_7\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad CO\begin{matrix}\diagup O\,Na\\ \diagdown O\,C_{10}\,H_7\end{matrix} = C_{10}H_6OHCOONa$$

Die Annahme, dass die Kolbe'sche Reaction auch bei diesem Verfahren zur Darstellung von Oxycarbonsäuren gleichzeitig in Betracht komme, ist ganz ausgeschlossen, denn die Menge von ausgeschiedenem Naphtol im Rohpro-

dukt ist äusserst gering und erklärt sich durch die Gegenwart von Spuren von Wasser, die in Folge der ausserordentlich hygroskopischen Eigenschaft des α-Naphtolnatriums kaum ganz auszuschliessen sind und die eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_7ONa + CO_2 + H_2O = C_{10}H_7OH + CO_3NaH$$

bedingt, was auch mit dem Vorkommen kleiner Mengen Natriumcarbonat übereinstimmt. Bei der Verarbeitung einer grösseren Menge Naphtolnatrium machte ich die Beobachtung, dass die bei der Absorption der Kohlensäure unter Druck frei werdende Wärme genügt, einen grossen Theil des naphtylkohlensauren Natriums in naphtolcarbonsaures Natrium umzusetzen. Das so erhaltene α-naptolcarbonsaure Natrium stellt ein hellgraues, nicht hygroskopisches Pulver dar. Um dasselbe auf reine Säure zu verarbeiten, verfuhr ich in folgender Weise.

Ich löste das dem Autoklaven entnommene Produkt in Wasser, filtrirte die geringen Mengen vom abgeschiedenen Naphtol ab und füllte in der Wärme die Carbonsäure mit Salzsäure aus. Nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen dieser schon ziemlich reinen, in mikroskopischen, weissen Nadeln ausgeschiedenen Rohsäure, löste ich dieselbe in der Wärme in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak und filtrirte heiss vom ungelöst gebliebenen Naphtol ab. Beim Erkalten krystallisirt aus dem Filtrat reines Ammonsalz der Naphtolcarbonsäure, welches durch Lösen mit Wasser und Füllen mit Salzsäure reine Carbonsäure liefert. Um aus der Mutterlauge des Ammonsalzes, die als ammoniakalische Lösung viel Naphtol gelöst enthält, noch reine Carbonsäure zu gewinnen, leitete ich in dieselbe Kohlensäure ein bis der Ammoniakgeruch verschwunden war, filtrirte das ausgeschiedene Naphtol ab und bekam auf Säurezusatz noch den Rest der Carbonsäure ausgeschieden. Viel zeitraubender ist die Reinigung der Säure mit Hilfe ihres schwer löslichen Kalk- oder Barytsalzes.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Säure analysenrein, in farblosen, centimeterlangen, dünnen Nadeln, die bei 187° unter Kohlensäure-

abspaltung schmelzen. Die α-Naphtolcarbonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in Eisessig, Benzol und Tolnol, sehr wenig löslich in Wasser.

100 cc Wasser lösen bei 100° 0,0535 gr.
100 cc » » » 17° 0,0073 gr.

Bei andauerndem Kochen mit Wasser wird sie partiell in Naphtol und Kohlensäure zerlegt, doch ist es möglich die Säure mit unverändertem Schm.-P. aus Wssser umzukrystallisiren. Die wässerige oder verdünnte alkoholische Lösung der α-Naphtolcarbonsäure gibt mit Chlorkalklösung eine violette, mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Letztere wird durch Kochen schmutzig grün.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0,2623 gr. Substanz gaben
0,6702 gr. CO_2 und 0,1093 gr. H_2O
II. 0,2408 gr. Substanz gaben
0,6228 gr. CO_2 und 0,1049 gr. H_2O
III. 0,2400 gr. Substanz gaben
0,6203 gr. CO_2 und 0,1087 gr. H_2O

	Berechnet auf $C_{10}H_6OHCOOH$	Gefunden: I.	II.	III.
C =	70,2 %	69,7 %.	70,4 %.	70,3 %.
H =	4,2 %	4,6 %.	4,7 %.	5,0 %.

Die beschriebene α-Naphtolcarbonsäure stimmt in ihrem ganzen Verhalten mit der von Eller und Schæffer[1]) charakterisirten überein.

Zum genauen Nachweis der Identität wiederholte ich die von den beiden Autoren angeführten Darstellungsweisen und fand in völliger Uebereinstimmung mit deren Angaben:

Es entsteht die oben charakterisirte α-Naphtolcarbonsäure vom Schm.-P. 187 in ziemlich guter Ausbeute,

a) beim Ueberleiten von trockener Kohlensäure über ein durch Zusammenreiben von 1 Molekül Naphtol mit 1 Molek. metallischem Natrium erhaltenes Gemenge bei 130°;

[1]) Ann. 152. 277. 291.

b) beim Eintragen von metallischem Natrium (1 Molek.) in geschmolzenes α-Naphtol (1 Molek.) bei 120° bis 130° unter gleichzeitigem Einleiten von trockener Kohlensäure;

c) beim Ueberleiten trockener Kohlensäure über trockenes auf 130° erhitztes α-Naphtolnatrium.

Unter den soeben angeführten 3 Bedingungen vollzieht sich die Umsetzung analog der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese unter Bildung des basischen Natriumsalzes der Naphtolcarbonsäure nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_7ONa + CO_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}ONa\\COONa\end{matrix} + C_{10}H_7OH$$

Trotzdem in den unter a. und b. angeführten Versuchen die nöthige Quantität Natrium vorhanden ist, um auch das abgeschiedene Naphtol wieder umzusetzen, gelang es mir doch nie, ein der Gleichung

$$C_{10}H_7OH + Na_2 + CO_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}ONa\\COONa\end{matrix} + H_2$$

nur annähernd entsprechendes Resultat zu erhalten. Es fand sich stets im Reactionsprodukt noch eine bedeutende Menge metallisches Natrium und unzersetztes Naphtolnatrium, da das ausgeschiedene, geschmolzene Naphtol die Einwirkung der Kohlensäure bald verhindert.

Das Schmitt'sche Verfahren setzte mich in die Lage, leicht beliebige Quantitäten der α-Naphtolcarbonsäure darstellen zu können, was mich zu einem eingehenden Studium dieser Säure veranlasste.

Das Natriumsalz $C_{10}H_6OHCOONa$ stellte ich mir dar indem ich zur heissen alkoholischen Lösung der Säure die berechnete Menge alkoholischer Natronlauge zufügte. Das Natriumsalz fällt sofort in farblosen Blättchen aus, wurde abfiltrirt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Während das Natriumsalz aus verdünntem Alkohol wasserfrei krystallisirt, scheidet es sich aus Wasser in grossen, perlmutterglänzenden Blättchen mit 3 Molek. Krystallwasser aus.

Natriumbestimmung:

I. 0,3265 gr. Substanz gaben 0,1095 gr. Na_2SO_4
II. 0,6775 gr. » » 0,2275 gr. Na_2SO_4

Berechnet auf $C_{10}H_6OHCOOH$	Gefunden: I.	II.
Na = 10,9 %	10,8 %	10,87 %

Bestimmung des Krystallwassers:

I. 2,5668 gr. Substanz verloren 0,5215 gr. H_2O bei 110°
II. 2,6565 gr. Substanz verloren 0,5288 gr. H_2O

Berechnet für $C_{10}H_6OHCOONa + 3aq$	Gefunden: I.	II.
H_2O = 20,5 %	20,3 %	19,9 %

Das Natriumsalz löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in verdünntem und wenig in absolutem Alkohol. 100 cc Wasser lösen bei 17° 7,373 gr. Natriumsalz.

Das Ammonsalz $C_{10}H_6OHCOONH_4$ erhielt ich durch Auflösen der Säure in der Wärme in einer Lösung von Ammoncarbonat. Es krystallisirt beim Erkalten in prachtvollen, farblosen oder schwach gelb gefärbten Nadeln, die sich flächenförmig aneinander lagern aus. Das Salz ist leicht löslich in heissem Wasser, auch löslich in heissem sehr verdünntem Alkohol und ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die Stickstoffbestimmung ergab:

I. bei 0,8590 gr Substanz
V = 49,6 cc B = 748 mm t = 10°.
II. bei 0,8695 gr. Substanz
V = 50,4 cc B = 765 mm t = 10,5°.

Berechnet auf $C_{10}H_6OHCOONH_4$	Gefunden: I.	II.
N = 6,79 %	6,8 %	6,98 %

Das Barytsalz $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right]_2Ba$ krystallisirt auf Zusatz von Chlorbarium zu einer verdünnten heissen Lösung des Ammonsalzes in Blättchen aus. Es ist in sehr verdünntem Alkohol etwas leichter löslich als in Wasser.

Bariumbestimmung:

0,4356 gr. Substanz gaben 0,2619 $BaSO_4$

Berechnet auf	Gefunden:
$\left[C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right]_2Ba$	
$Ba =$ 26,7 %	26,5 %

Das Kalksalz $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right]_2Ca$ stellte ich dem Barytsalz ganz analog dar. Es krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und unterscheidet sich von dem letztern durch geringere Löslichkeit in Wasser.

Calciumbestimmung:

I. 1,6160 gr. Substanz gab 0,4526 gr. $CaSO_4$.
II. 0,6792 gr. » » 0,1916 gr. $CaSO_4$.

Berechnet auf	Gefunden:	
$\left[C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right]_2Ca$	I.	II.
$Ca =$ 9,6 %	9,5 %	9,59 %

Das Kupfer-, das Blei- und das Silbersalz werden aus der Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von Salzlösungen der resp. Metalle als flockige, äusserst schwer lösliche Niederschläge gefällt.

Den Aethylester $C_{10}H_6OHCOOC_2H_5$ durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der α-Naphtolcarbonsäure zu erhalten, gelingt nicht, denn die Säure scheidet sich dabei krystallinisch aus und wird auch bei längerem Erhitzen nicht umgesetzt. Quantitativ bildet sich aber der Ester aus dem Silbersalz der Naphtolcarbonsäure mit Jodaethyl und beim Erwärmen einer gesättigten alkoholischen Lösung der Säure mit concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler. Ich wählte das Verhältniss der Schwefelsäure zum Alkohol wie 1 zu 15. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Umsetzung fast vollständig. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Esters in farblosen Nadeln aus. Um den Ester zu isoliren verdünnte ich das Produkt mit Wasser, neutralisirte die Lösung mit Soda und extrahirte den Ester mit Aether. Nachdem die ätherische Lösung erst mit Soda und

dann mit Wasser behandelt war, wurde der Aether abdestillirt und schliesslich der Ester aus Methylalkohol umkrystallisirt. Ich erhielt denselben nach dem beschriebenen Verfahren in grossen, stark lichtbrechenden, farblosen oder gelblichen prismatischen Tafeln vom Schm.-P. 49°.

Wird die alkoholische Lösung des Esters mit concentrirter Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein weisses Gerinsel aus, das in Alkohol unlöslich ist, aber auf Wasserzusatz Ester abscheidet. Nach diesem Verhalten wird dasselbe als Natriumsalz des Esters $C_{10}H_6ONaCOOC_2H_5$ aufzufassen sein.

Eine Verbrennung des Esters ergab folgende Werthe.

0,2705 gr. Substanz gab 0,7128 gr. CO_2
und 0,1440 gr. H_2O.

Berechnet auf $C_{10}H_6OHCOOC_2H_5$	Gefunden:
C = 72,22 %	71,86 %
H = 5,55 %	5,94 %

Den Methylester $C_{10}H_6OHCOOCH_3$ stellte ich mir durch Erhitzen der Lösung der Säure in Methylalkohol mit Schwefelsäure dar und wiederholte genau das für den Aethylester angegebene Verfahren. Aus Methylalkohol krystallisirt der Ester in grossen, spiessigen Nadeln vom Schm.-P. 78°.

Verbrennung.

0,3272 gr. Substanz gab CO_2 = 0,8529 gr.
H_2O = 0,1522 gr.

Berechnet auf $C_{10}H_6OHCOOCH_3$	Gefunden:
C = 71,2 %	71,08 %
H = 4,9 %	5,2 %

Der Aethyl- und der Methylester sind leicht löslich in Aethylalkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. Sie scheiden sich beide aus der alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz zum grossen Theil als Emulsion aus.

Der Phenylester $C_{10}H_6OHCOOC_6H_5$. Zur Darstel-

lung des Phenylesters benutzte ich das von Nencki[1]) angegebene und von Seifert[2]) für das Salol ausgearbeitete Verfahren. Ich stellte mir durch Zusammenreiben von 10 gr. Säure und 5 gr. Phenol eine innige Mischung dar, erwärmte diese im Oelbad auf 120° — 130° und liess durch den Rückflusskühler 5 gr. Phosphoroxychlorid (die Theorie verlangt 2,7 gr.) zutropfen, was am besten langsam geschieht, da sonst die Masse heftig schäumt. Nachdem die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, goss ich das zähflüssige Reactionsprodukt in wenig Wasser und neutralisirte mit verdünnter Natronlauge, wobei der Ester zu einer weissen, käsigen Masse erstarrt, welche mit Wasser vollständig ausgewaschen sich gut aus verdünntem Aethylalkohol oder aus Methylalkohol umkrystallisiren lässt. Ich erhielt so den Phenylester in grossen, farblosen Prismen. Er schmilzt bei 96°.

Die Analyse ergab:

0,3278 gr. Substanz lieferten CO_2 = 0,9275 gr.
H_2O = 0,1401 gr.

Berechnet auf $C_{10}H_6OHCOOC_6H_5$		Gefunden:
C =	77,2 %	77,1 %
H =	4,5 %	4,7 %

Analog dem Salol bildet auch der α-naphtolcarbonsaure Phenylester mit concentrirter Natronlauge ein Natriumsalz $C_{10}H_6ONaCOOC_6H_5$, welches mit Wasser zerfällt.

Es sei hier noch erwähnt, dass ich den Phenylester ferner dargestellt habe durch Einwirkung von Phosgen auf 1 Molek. Phenol und 1 Molek. Naphtolcarbonsäure im Einschmelzrohr bei 160° — 180°, nach der Gleichung

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + C_6H_5OH + COCl_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COOC_6H_5\end{matrix} + CO_2 + 2HCl.$$

Diese Darstellungsweise schliesst aber den Nachtheil

[1]) Journal für praktische Chemie [2] 25. 282.
[2]) l. c. [2] 31. 473.

in sich, dass bei der Operation die Röhren sehr häufig explodiren.

Die Acetyl-α-naphtolcarbonsäure.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OCOCH_3\\COOH\end{matrix}$$

Die Acetyl-α-naphtolcarbonsäure bildet sich quantitativ beim Erhitzen von trockener Säure mit der $1^1/_2$-fachen theoretischen Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler. Nach circa 2 Stunden war die Umsetzung vollständig. Ich destillirte das überschüssige Acetylchlorid auf dem Wasserbade ab und krystallisirte den rein weissen Rückstand aus Toluol um. Das Präparat wurde zur Entfernung des Toluol mit Benzol und niedrig siedendem Petroläther gewaschen. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt bei 158°. Sie krystallisirt in farblosen Prismen, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in heissem Toluol, wenig löslich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

Eisenchlorid bewirkt in ihrer verdünnten alkoholischen Lösung eine intensiv blaugrüne Färbung.

Verbrennung:

I. 0,2773 gr. Substanz gaben CO_2 = 0,6907 gr.
H_2O = 0,1142 gr.

II. 0,1683 gr. » » CO_2 = 0,4178 gr.
H_2O = 0,0729 gr.

Berechnet auf $C_{10}H_6OCOCH_3COOH$		Gefunden: I.	II.
C =	67,8 %	67,9 %	67,6 %
H =	4,3 %	4,5 %	4,8 %

Die Salze der Acetylnaphtolcarbolsäure sind den entsprechenden der α-Naphtolcarbonsäure sehr ähnlich, was zur Annahme berechtigt, dass die Acetylgruppe in die Phenolhydroxylgruppe eingetreten ist.

Das Ammonsalz erhielt ich durch Auflösen der Acetyl-α-naphtolcarbonsäure in der Wärme. Beim Erkalten krystallisirte das Salz in gelblich gefärbten Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren folgenden Stickstoffgehalt zeigten.

Stickstoffbestimmung:

Substanz = 0,6730 gr. $V = 34{,}4^{cc}$

$B = 745{,}5$: $t = 12^{0}$.

Berechnet auf $C_{10}H_6OCOCH_3COONH_4$	Gefunden:
$N = 5{,}6\ \%$	$5{,}9\ \%$

Das Kalksalz fällt auf Zusatz von Chlorcalcium zur verdünnten Lösung des Ammonsalzes beim Erkalten aus und wurde zur Reinigung noch aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt es auf diese Weise in farblosen langen Nadeln. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich.

Calciumbestimmung:

0,4500 gr. Substanz gaben 0,1358 gr. $CaSO_4$

Berechnet auf $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}OCOCH_3\\COO\end{matrix}\right]_2Ca$	Gefunden:
$Ca = 8{,}7\ \%$	$8{,}8\ \%$

Das Barytsalz krystallisirt in Blättchen und ist etwas leichter löslich als das Kalksalz.

Die Mono-brom-α-naphtolcarbonsäure.

$$C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\COOH\\Br.\end{matrix}$$

Als ich zu einer bei 30 — 35° gesättigten Lösung von α-Naphtolcarbonsäure in Eisessig 1 Molekül zusetzte, erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei silberglänzender Nädelchen. Ich filtrirte ab, wusch mit Eisessig aus und krystallisirte das Produkt aus diesem Lösungsmittel um. Spätere Versuche zeigten mir, dass überschüssiges Brom bei genannter Temperatur kein höher bromirtes Produkt liefert. Die Monobrom-α-naphtolcarbonsäure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerer löslich, als die α-Naphtolcarbonsäure. Sie schmilzt bei 237 — 238°, doch tritt schon bei 220° Zersetzung ein.

Brombestimmung:

0,3487 gr. Substanz gab 0,2451 gr. $AgBr$.

Berechnet auf		Gefunden:
Br =	29,8 %	29,9 %

Das Ammonsalz krystallisirt in langen, gelblich gefärbten Nadeln, die im kalten Wasser ziemlich schwer löslich sind. Es bildete mir den Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Salze.

Das Kalksalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen fadenförmigen Nadeln.

Calciumbestimmung:

0,4653 gr. Substanz gab 0,1097 gr. $CaSO_4$

Berechnet auf	Gefunden:
$\left[C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\CO\\Br\end{matrix}O\right]_2Ca$	
Ca = 7,0 %	6,9 %

Das Barytsalz krystallisirt in Blättchen und ist leichter löslich als das Kalksalz.

Das Acetyliren der bromirten α-Naphtolcarbonsäure gelingt nicht mit Acetylchlorid, wohl aber beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Es entsteht dabei ein bei 168° schmelzender Körper von dessen weiterer Untersuchung abgesehen wurde.

Die Mono-nitro-α-naphtolcarbonsäure.

Das Nitriren der α-Naphtolcarbonsäure gelang mir erst nach vielen fruchtlosen Versuchen, weil sich bei dieser Operation sehr leicht Kohlensäure abspaltet und β-Nitro-α-naphtol oder Dinitro-α-naphtol (Martiusgelb) bildet.

Beinahe quantitative Ausbeute an Nitrosäure erhielt ich dagegen unter folgender Bedingung. Ich trug in eine gesättigte Lösung der α-Naphtolcarbonsäure (10 gr) in Eisessig (250 gr.) die $2^1/_2$-fache berechnete Menge Salpetersäure von 1,36 spezifischen Gewichts mit dem circa 3-fachen Volumen Eisessig verdünnt in kleinen Portionen ein und hielt

während der Reaction die Temperatur bei 15°. Nach einiger Zeit erstarrt die Lösung zu einem krystallinischen Brei ausgeschiedener Nitrosäure. Um eine weitergehende Nitrirung zu verhüten, wird das Reactionsprodukt in Eiswasser gegossen, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Nitrosäure schmilzt bei circa 202°, doch tritt schon bei 180° Zersetzung ein. Sie ist wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus diesem beim Erkalten in langen feinen strohgelben Nadeln aus. Doch eignen sich zum Umkrystallisiren besser Methylalkohol, Aethylalkohol oder Eisessig. Aus letztern Lösungsmitteln krystallisirt die Nitrosäure in gut ausgebildeten prismatischen Nadeln. Die Nitrosäure färbt in wässeriger oder essigsaurer Lösung Wolle und Seide intensiv gelb. Ihre Salze sind tief roth gefärbt.

Analyse:

I. Substanz = 0,2238 gr. gab CO_2 = 0,4641 gr.
» H_2O = 0,0697 gr.

II. » = 0,2417 gr. gab
V = 13,2 cc bei 11° und 761 mm.

Berechnet für $C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\COOH\\NO_2\end{matrix}$		Gefunden: I.	II.
C =	56,6 %	56,4 %	
H =	3,0 %	3,4 %	
N =	6,0 %		6,5 %

Das Ammonsalz ist sehr leicht löslich, das **Natriumsalz** dagegen in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und lässt sich aus verdünntem Alkohol in prismatischen orangerothen Nadeln erhalten.

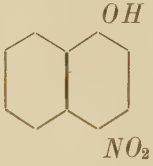
Natriumbestimmung:

0,1820 gr. Substanz gab 0,0499 gr. Na_2SO_4

Berechnet für $C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\COONa\\NO_2\end{matrix}$		Gefunden:
Na =	9,0 %	8,8 %

Das Barytsalz fällt aus der heissen Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von Chlorbarium als ein körniger, äusserst schwer löslicher Niederschlag aus.

Um die Stellung der Nitrogruppe zum Hydroxyl zu ermitteln, erhitzte ich ein inniges Gemenge der Nitrosäure mit gebranntem Kalk auf 190° — 200° und isolirte aus dem Produkt durch Extraction mit Wasser das Nitronaphtol vom Schm.-P. 163°, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Hübner [1]) beschriebenen Paranitro-α-naphtol



übereinstimmt.

Beim Nitriren der α-Naphtolcarbonsäure in Eisessiglösung bei 20° mit einer Salpetersäure von 1,45 sp. Gw. entsteht neben ganz geringer Menge Nitrosäure fast ausschliesslich β-Nitro-α-naphtol vom Schm.-P. 128°. [2])

Die Amido-α-naphtolcarbonsäure.

1. Darstellung aus der Mononitro-α-naphtolcarbonsäure.

In einem geräumigen Kolben übergoss ich eine zur Reduction mehr als genügende Menge Zinn mit concentrirter Salzsäure, erwärmte bis lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfand und trug die Nitrosäure in kleinen Portionen, unter fortgesetzten gelinden Erwärmungen ein. Die Amidirung erfolgt ohne dass je eine vollständige Lösung des Kolbeninhaltes eintritt, und ist beendet, sobald die gelbe Farbe der Nitrosäure verschwunden ist und eine Probe des Kolbeninhaltes mit Alkali versetzt nicht mehr die den Salzen der Nitrosäure charakteristische Orange-Färbung zeigt. Das Reactionsprodukt erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, der nach Zusatz von wenig Wasser abfiltrirt wurde.

[1]) Ann. 208. 325.
[2]) B. B. 19. 802.

Zur Reinigung löste ich den Amidokörper in circa 70 % Alkohol, dem eine Spur Salzsäure zugefügt wurde, filtrirte die hellgelbe Lösung und leitete auf die Oberfläche derselben gasförmige Salzsäure. Die Lösung erstarrte zu einem Brei prismatischer Nadeln, welche sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit salzsäurehaltigem Alkohol als analysenrein erwiesen.

Die Analyse der über Schwefelsäure und Kalk getrockneten Substanz ergab auf die salzsaure Amidoverbindung stimmende Werthe.

I. 0,4160 gr. Substanz gab CO_2 = 0,8479 gr.
H_2O = 0,1647 gr.
II. 0,2662 gr. » » $AgCl$ = 0,1628 gr.

Berechnet für $C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\COOH\\NH_2HCl\end{matrix}$		Gefunden: I.	II.
C =	55,1 %	55,5 %.	
H =	4,1 %	4,3 %.	
Cl =	14,77 %		15,12 %.

Die salzsaure Amidonaphtolcarbonsäure spaltet ausserordentlich leicht Salzsäure ab und geht in Berührung mit Wasser oder Alkohol in die freie Amidoverbindung über, was sich durch Zerfallen der Krystalle bemerklich macht.

Eine Verbrennung der Cl = freien Substanz ergab:

0,3206 gr. Substanz gab CO_2 = 0,7631 gr.
H_2O = 0,1431 gr.

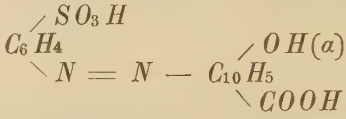
Berechnet für $C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\COOH\\NH_2\end{matrix}$		Gefunden:
C =	65,02 %	64,9 %
H =	4,4 %	4,9 %

Die Amido-α-naphtolcarbonsäure zersetzt sich bei 220° bis 230° ohne zu schmelzen; sie ist fast unlöslich in Wasser, ausserordentlich schwer löslich in verdünnter und in concentrirter Salzsäure, wenig löslich in Alkohol und Eisessig, löst sich dagegen in verdünntem Methyl- oder Aethylalkohol, dem etwas Salzsäure beigefügt ist, krystallisirt aber

aus dieser Lösung erst auf Zusatz von concentrirter Salzsäure oder besser nach dem Einleiten gasförmiger Salzsäure wieder aus.

2. Darstellung aus Parazo-sulforylbenzol-α-naphtolcarbonsäure. [1])

Ich löste 10 Gramm α-Naphtolcarbonsäure in der 10-fachen theoretischen Menge 10 % Natronlauge und fügte zur Lösung 10 Gramm Diazosulfanilsäure nach und nach zu. Die alkalische Lösung des gebildeten Azokörpers ist intensiv kirschroth gefärbt; Mineralsäuren scheiden aus derselben den freien Azofarbstoff als flockigen braunrothen Niederschlag aus, der sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als violetrothe Nadeln erhalten lässt. Von einem weitern Studium dieses Körpers wurde abgesehen. Doch erweist ihn die zu besprechende Spaltung durch Reduction zweifellos als Parazosulforylbenzolnaphtolcarbonsäure.



Zur Reduction benutzte ich die direct gewonnene Lösung des Natriumsalzes und liess dieselbe in einen mit Zinn und concentrirter Salzsäure beschickten Kolben unter mässigem Erwarmen desselben langsam einfliessen. Um ein Zusammenballen des Azokörpers beim Einfliessen in die Salzsäure zu vermeiden, wurde die Lösung des Azokörpers mit einer geringen Menge Sodalösung versetzt. Die Reduction ist vollendet, sobald der Inhalt des Kolbens hell rosa gefärbt ist. Ich fügte nun noch die Hälfte des Volumens Wasser zu und liess erkalten. Die Amidosäure wurde abfiltrirt und zur weitern Reinigung, wie oben beschrieben, aus verdünntem, mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol umkrystallisirt, unter Zusatz von etwas Zinnchlorür. Die nach dem Verfahren 2) dargestellte Amidosäure erwies sich mit der aus der Nitrosäure erhaltenen als identisch.

---

[1]) Eine ganz analoge Darstellungsweise der Amidonaphtolcarbonsäure beschrieben R. Nietzki und A. L. Guitermann. B. B. XX. 1274.

Diazo-α-naphtolcarbonsäure.

$$C_{10}H_5\begin{cases}OH\\COO\\N=N\end{cases}$$

Die Amido-α-naphtolcarbonsäure wurde in salzsäurehaltigem Alkohol suspendirt und unter Kühlung salpetrige Säure eingeleitet. Nach kurzer Zeit waren die farblosen prismatischen Krystalle verschwunden und durch seidenglänzende, lange gelbe Nadeln ersetzt. Ich filtrirte diese ab und krystallisirte sie aus verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol um. Auch diese Verbindung lässt sich durch Einleiten von Salzsäure aus ihren Lösungen fast quantitativ ausscheiden. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab auf die freie Diazosäure stimmende Werthe. Sie verpufft bei 175° — 180°, ist fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in verdünntem heissem salzsäurehaltigem Alkohol, sehr leicht löslich in kalter concentrirter Salzsäure und krystallisirt daraus in breiten spiessigen Nadeln, die sich aber nach vollständigem Verdunsten der Salzsäure oder auf Zusatz von Wasser in die haarförmigen, seidenglänzenden, chlorfreien Nadeln umwandeln. Letzteres Verhalten dürfte zur Annahme berechtigen, dass concentrirte Salzsäure die Diazosäure in das sehr unbeständige Diazochlorid

$$C_{10}H_5\begin{cases}OH\\COOH\\N=N-Cl\end{cases}$$

verwandelt.

Die Diazonaphtolcarbonsäure zeichnet sich durch ihre ausserordentlich grosse Beständigkeit aus. So bewirkt dreistündiges Erhitzen derselben mit Alkohol oder Wasser kaum eine Veränderung. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird aus diesen Lösungen mit Salzsäure als gelbe Nädelchen gefällt. Die Diazonaphtolcarbonsäure lässt sich leicht mit Phenol, Resorcin, R = Salz etc. condensiren. Diese Azo-Verbindungen sind alle kirschroth gefärbt und fallen aus ihren alkalischen Lösungen mit Salzsäure unzersetzt aus.

Verbrennung.

0,3563 gr. Substanz gab CO_2 = 0,8062 gr.
H_2O = 0,1006 gr.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_5\begin{matrix}\diagup OH \\ COO \\ \diagdown N{=}N \diagup\end{matrix}$	
C = 61,68 %	61,80 %
H = 2,8 %	3,1 %

Oxydation der Amido-α-naphtolcarbonsäure.

1. Ich suspendirte die Amidonaphtolcarbonsäure in stark verdünnter Schwefelsäure, erhitzte zum Sieden und gab eine Lösung von Kaliumbichromat im Ueberschuss zu. Nach kurzer Zeit war alle Substanz gelöst. Ich liess die Lösung erkalten und extrahirte dieselbe mit Aether. Nach dem Verdunsten des letztern erhielt ich eine braun gefärbte Krystallmasse, welche auf einem Thonteller von der anhaftenden Mutterlauge befreit und dann aus Aether umkrystallisirt wurde. Das Reactionsproduct zeigte keinen glatten Schmelzpunkt, es begann bei 195° zu erweichen und schmolz bei 200° — 202° unter gleichzeitiger Sublimation. Ich sublimirte nun eine Probe der Substanz und erhielt lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. Durch das angeführte Verhalten war die Substanz als *O*-Phtalsäure charakterisirt. Um eine so weit gehende Oxydation zu vermeiden, versuchte ich

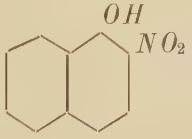
2. die Oxydation mit Brom und führte dieselbe aus, wie folgt. Ich suspendirte die möglichst fein gepulverte Amidosäure in Wasser, fügte einige Tropfen Salzsäure und dann Bromwasser in kleinen Portionen zu, bis das farblose Pulver der Amidosäure fast vollständig in bräunliche Flocken umgewandelt war. Beim Extrahiren mit Aether blieb die unveränderte Amidosäure ungelöst und wurde abfiltrirt. Den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand unterwarf ich der Destillation mit Wasserdämpfen. Im Destillat, wie auch schon im Kühlrohr, schied sich eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz ab, die sich als α-Naphtochinon vom Schmelzpunkt 126° erwies.

Durch diese Oxydation war der direkte Nachweis erbracht, dass in der Amidosäure das Hydroxyl zum Amid in der Para-Stellung steht, was auch mit der gemachten Beobachtung übereinstimmt, dass durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Nitrosäure ein α-Nitro-α-naphtol entsteht.

Zur Constitution.

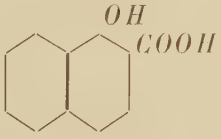
Die Oxydation der Amidonaphtolcarbonsäure zu *O*-Phtalsäure berechtigt zur Annahme, dass Carboxyl und Hydroxyl den gleichen Benzolring der Naphtalinformel substituiren. Durch den Nachweis der Amidonaphtolcarbonsäure als Paraverbindung ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass die α-Naphtolcarbonsäure als Para-oxy-carbonsäure anzusprechen sei. Die Meta-Stellung von Carboxyl und Hydroxyl kommt hier kaum in Frage, da bisher weder nach der Kolbe'schen noch nach der Schmitt'schen Reaction Meta-oxycarbonsäuren erhalten wurden und folgende Thatsachen dafür sprechen, dass in der charakterisirten Säure das Carboxyl in Ortho-Stellung zum Hxdroxyl getreten ist.

1) Die blaue Eisenreaction.
2) Der positive Erfolg der Hautzsch'schen Hydroxylaminreaction auf Ester der Ortho-oxy-carbonsäuren.[1])
3) Die Bildung des Mononitro-α-naphtols



durch direkte Nitrirung der α-Naphtolcarbonsäure.

Es besitzt also die α-Naphtolcarbonsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit die durch die Formel



wiedergegebene Constitution.

[1]) Privatmittheilung des Herrn Prof. Dr. Hautzsch.

Versuche zur Darstellung einer isomeren α-Naphtolcarbonsäure

Die Bildung der *p*-Oxybenzoësäure aus Phenolkalium und Kohlensäure[1]), sowie die Darstellung einer neuen isomeren β-Naphtolcarbonsäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf β-Naphtolnatrium oder β-Naphtolkalium bei hoher Temperatur[2]), veranlasste mich einige Versuche anzustellen zur Darstellung einer der in obigem behandelten α-Naphtolcarbonsäure isomeren Säure.

1) Ich leitete trockene Kohlensäure über trockenes α-Naphtolnatrium bei 270° — 280° und erhielt unter Naphtolabspaltung, also im Sinne der Kolbe'schen Reaction, die bei 187° schmelzende α-Naphtolcarbonsäure.

2) Ich erhitzte trockenes α-Naphtolnatrium mit einem Ueberfluss flüssiger Kohlensäure auf 250° und erhielt unter geringer Harzbildung nach dem Schmitt'schen Prozess ebenfalls die Naphtolcarbonsäure vom Schm.-P. 187°.

3) Ich wiederholte die beiden letzten Versuche mit α-Naphtolkalium und constatirte wieder, dass sich nur die α-Naphtolcarbonsäure vom Schm.-P. 187° gebildet hatte.

Das Naphtolkalium wurde genau in derselben Weise dargestellt und getrocknet wie das Natriumsalz und unterscheidet sich von diesem nur durch seine stärkere hygroskopische Eigenschaft.

Aus den angeführten 3 Versuchen dürfte sich mit Sicherheit ergeben, dass durch Einwirkung von Kohlensäure auf α-Naphtolnatrium und α-Naphtolkalium nur eine einzige Naphtolcarbonsäure entsteht.

---

[1]) Journal für praktische Chemie. [2] 10. 100.

[2]) Seite 34 und 41.

III.

Einwirkung von Kohlensäure auf β-Naphtolnatrium.

Das β-Naphtolnatrium wurde in derselben Weise dargestellt und getrocknet wie das Natriumsalz des α-Naphtols und unterscheidet sich von diesem durch seine geringere hygroskopische Eigenschaft. Wie das α-Naphtolnatrium absorbirt das β-Naphtolnatrium absolut trockene Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur und ohne erhöhten Druck nur sehr langsam. Mit flüssiger Kohlensäure im Autoklaven eingeschlossen, setzt sich dagegen das Salz momentan unter bedeutender Wärmeentwicklung quantitativ in β-naphtylkohlensaures Natrium.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7O \\ Na\,O \end{matrix}\right\rangle CO$$ um.

Die Eigenschaften des letztern stimmen mit denen der obenerwähnten isomeren Verbindung des α-Naphtols und denjenigen des von Schmitt beschriebenen Natriumphenylkohlensäureesters vollkommen überein.

Zur Darstellung der β-Naphtolcarbonsäure wurde β-Naphtolnatrium mit überschüssiger flüssiger Kohlensäure im Autoklaven 2 bis 3 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten des Autoklaven wurde der Ueberschuss an Kohlensäure abgelassen und eine Gewichtszunahme constatirt, die quantitativ der Gleichung

$$C_{10}H_7ONa + CO_2 = C_{10}H_6\begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}$$

entspricht. Das Reactionsprodukt erwies sich als Natriumsalz der erwarteten β-Naphtolcarbonsäure und stellt ein gelbliches oder graues Pulver dar. Die Aufarbeitung desselben auf reine β-Naphtolcarbonsäure geschah genau in derselben Weise wie bei der α-Naphtolcarbonsäure beschrieben, doch ist dabei wesentlich, dass die Temperatur der Lösungen nie über 50° steigt.

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen, filzigen Nadeln, ist leicht löslich in Al-

kohol, Aether, Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser.

100^{cc} Wasser lösen bei 17° 0,0125 gr. β_1-Naphtolcarbonsäure.

Sie schmilzt bei raschem Erhitzen bei 156 — 157°. Bei langsamem Erhitzen beginnt schon bei 124 — 128° eine regelmässige Kohlensäureentwicklung. Bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt die β_1-Naphtolcarbonsäure quantitativ in β_1-Naphtol- und Kohlensäure. Mit Eisenchlorid gibt sie eine blaue Färbung (gleich der einer neutralen Lakmustinctur), welche beim Kochen unter Abscheidung von braunen Flocken rasch in schmutzig grün übergeht. Die β_1-Naphtolcarbonsäure vom Schm.-P. 156° erweist sich in ihrem Verhalten als identisch mit der von G. Kaufmann[1]) beschriebenen, durch Oxydation des β_1-Naphtolaldehyds dargestellten β_1-Oxynaphtoësäure.

Die Salze dieser β_1-Napatolcarbonsäure sind beständiger als die freie Säure, zeichnen sich aber doch von den isomeren Salzen der α-Naphtolcarbonsäure durch ihre leichte Zersetzbarkeit aus.

Die Verbrennung der β-Naphtolcarbonsäure ergab folgende Werthe:

0,3274 gr. Substanz gab 0,84026 gr. CO_2 und 0,1325 gr. H_2O

Berechnet auf $C_{10}H_6OHCOOH$	Gefunden:
C = 70,2 %	69,9 %
H = 4,2 %	4,5 %

Das Natriumsalz wurde in rein weissen, schimmernden Blättchen erhalten durch Fällen aus der alkoholischen Lösung der Säure mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge und Auswaschen des abfiltrirten Salzes mit Alkohol. Eine Natriumbestimmung des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

0,3465 gr. Substanz gab 0,1145 gr. Na_2SO_4

Berechnet für $C_{10}H_6OHCOONa$	Gefunden:
10,9 %	10,7 %

[1]) B. B 15. 806.

Die wässerige Lösung des Salzes braunt sich sehr stark bei langem Stehen. Eine Löslichkeitsbestimmung im Wasser ergab folgendes Resultat:
100cc Wasser von 17° lösen im Mittel 19,15 gr. $C_{10}H_6OHCOONa$

Das Ammonsalz stellte ich dar durch Auflösen der Säure in einer Lösung von kohlensaurem Ammon. Es krystallisirt in farblosen Nadeln. Beim Kochen des Ammonsalzes trübt sich die Lösung durch Naphtolausscheidung unter Braunfärbung. Das Ammonsalz ist leicht löslich in heissem, schwerlöslich in kaltem Wasser.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjehldal ergab:

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_6OHCOONH_4$	I.	II.
$N =$ 6,79 %	6,5 %	6,4 %

Das Baryt- und das Kalksalz krystallisiren aus verdünnter heisser Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von Chlorbarium, resp. Chlorcalcium, in langen prismatischen Nadeln wasserfrei.

Das Barytsalz färbt sich bei längerem Kochen etwas bräunlich. Das Erhitzen des lufttrockenen Salzes auf 130° wirkt nicht zersetzend.

Bariumbestimmung.

0,3658 gr. Substanz ergaben 0,1660 gr. $BaSO_4$, entsprechend:

Berechnet auf	Gefunden:
$\left[C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right]_2 Ba$	
$Ba =$ 26,78 %	26,69 %

Das Kalksalz ist farblos; es zersetzt sich lufttrocken auf 125° — 130° erhitzt unter Naphtolabscheidung.

Die Calciumbestimmung ergab:

0,3704 gr. Substanz gab 0,1079 gr. $CaSO_4$

Berechnet auf	Gefunden:
$\left[C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right]_2 Ca$	
$Ca =$ 9,6 %	9,3 %

Das Kupfer-, das Blei- und das Silbersalz sind äusserst schwerlösliche Niederschläge.

Der Methylester entsteht quantitativ aus dem Silbersalz mit Jodmethyl in der Kälte. Er schmilzt bei 76°, krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättchen, ist in Aethylalkohol und Aether sehr leicht, in Methylalkohol etwas schwerer löslich, fast unlöslich in Wasser.

Verbrennung.

0,2385 gr. Substanz gaben 0,6200 gr. CO_2 und 0,1115 gr. H_2O

Berechnet auf $C_{10}H_6OHCOOCH_3$		Gefunden:
C =	71,2 %	70,9 %
H =	4,9 %	5,2 %

Der Aethylester wurde genau wie der Methylester dargestellt und verhält sich demselben ganz analog. Sein Schmelzpunkt liegt bei 55°.

Verbrennung.

0,4025 gr. Substanz gaben 1,0634 gr. CO_2 und 0,20646 gr. H_2O

Berechnet für $C_{10}H_6OHCOOC_2H_5$		Gefunden:
C =	72,2 %	72,6 %
C =	5,5 %	5,7 %

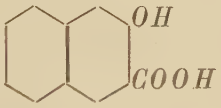
Die Darstellung der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 157° und deren Salze und Ester wurde von Herrn Pekrun im organischen Laboratorium des Polytechnikums zu Dresden ausgeführt und auf Veranlassung des Herrn Hofrath Prof. Dr. Schmitt vom Verfasser dieser Arbeit wiederholt.

Zur Constitution.

Die ausserordentliche Unbeständigkeit der β-Naphtolcarbonsäure vom Schm.-P. 156° vereitelte alle Versuche, die zur Ermittlung ihrer Constitution unternommen wurden. Mögen dagegen folgende Betrachtungen einigen Aufschluss bieten. Es wurde bis jetzt die Gesetzmässigkeit constatirt, dass bei der Anwendung der Schmitt'schen Reaction auf

Natriumphenolate bei niedriger Temperatur nur Ortho-oxycarbonsäuren entstehen. Die Bildung von Meta-Oxycarbonsäuren mittelst der angewandten Methode wurde noch nicht beobachtet. Die Annahme, dass das Carboxyl in den zweiten Benzolring der Naphtalinformel eintritt, ist um so unwahrscheinlicher, als sich die besprochene β-Naphtolcarbonsäure äusserst leicht in eine Isomere überführen lässt, von der weiter unten [1]) nachgewiesen ist, dass sie Hydroxyl und Carboxyl in einer Naphtalinhälfte substituirt enthält. Ferner zeigt die Säure die für Ortho-Oxycarbonsäuren charakteristische Eisenchloridreaction.

Es sprechen somit Darstellungsweise, Umsetzung und Farbenreaction der Säure dafür, diese als Ortho-Substitutionsprodukt aufzufassen. Ziehen wir noch in Erwägung, dass leichte Zersetzbarkeit eine typische Eigenschaft der β-β-Naphtalinsubstitutionsprodukte ist, so ist die Constitutionsformel



diejenige, welche allen Verhältnissen Rechnung trägt und uns die Säure als β-Naphtol-β-carbonsäure ausdrückt.

IV.

Eller und Schæffer haben nach dem ursprünglichen Kolbe-Lautermann'schen Salicylsäureverfahren aus β-Naphtol in äusserst geringer Menge eine Oxycarbonsäure erhalten, dieselbe aber nicht näher untersucht. Die angestellten vergleichenden Versuche veranlassten die Forscher, die aus α- und β-Naphtol erhaltenen Säuren für identisch zu halten. Es war nun für mich von Interesse, die nach Schmitt dargestellte β-Naphtolcarbonsäure mit der Schæffer'schen zu vergleichen. Ich führte zu diesem Zweck die Kolbe'sche Syn-

[1]) Seite 39.

these mit reinem β-Naphtol aus und zwar unter den Seite 12 für das α-Naphtol beschriebenen Bedingungen, ohne auch nur die Bildung einer Spur Oxycarbonsäure nachweisen zu können. Dieses negative Resultat hat nichts befremdendes, denn es war kaum zu hoffen, dass die nach Schmitt erhaltene, höchst unbeständige Säure bei Barometerdruck und einer ihrer Zersetzungstemperatur nahen Temperatur entstehe, besonders da ja auch ihre trockenen Salze ziemlich unbeständig sind. Das Schæffer'sche Resultat wird dagegen durch einen geringen Gehalt von α-Naphtol in dem zum Versuche verwandten β-Naphtol zu erklären sein.

Die Constitution des β-Naphtols lässt die Entstehung zweier isomerer Ortho-β-naphtolcarbonsäuren erwarten. Dieser Umstand veranlasste mich, den Schæffer'schen Versuch bei hoher Temperatur zu wiederholen. Ich erhitzte eine Liebig'sche Ente mit trockenem β-Naphtolnatrium im Oelbad, leitete trockene Kohlensäure darüber und steigerte die Temperatur des Oelbades sehr rasch. Bei 270 — 280° sublimirte reichlich Naphtol unter lebhafter Absorption von Kohlensäure. Als nach circa 2 Stunden keine Kohlensäure mehr absorbirt wurde, liess ich im Kohlensäurestrom erkalten. Das Reactionsprodukt war in Folge von abgeschiedenem, geschmolzenem Naphtol zusammengesintert und hatte eine röthliche Farbe. Ich löste dasselbe in warmem Wasser und filtrirte nach dem Erkalten der Lösung das ausgeschiedene Naphtol ab. Das Filtrat wurde wieder erwärmt und dann mit Salzsäure versetzt, worauf dasselbe zu einem hellgelben Brei erstarrte, welcher sich als ein Gemenge einer β-Naphtolcarbonsäure mit wenig β-Naphtol erwies. Die Reinigung der Säure gelang ohne Schwierigkeit nach dem bei den isomeren Säuren angeführten Verfahren. Die Säure schmilzt unzersetzt bei 216°, ist sehr wenig löslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in stark lichtbrechenden, hellgelben rhombischen Blättchen. Sie löst sich ziemlich leicht in Methylalkohol, Benzol und Eisessig, leicht in Aethylalkohol und Aether.

Eisenchlorid färbt die wässerige oder verdünnt alkoho-

lische Lösung der Säure intensiv blau (Farbe der Fehling'schen Lösung) und scheidet beim Kochen braune Flocken ab.

Verbrennung.

I. 0,3213 gr. Substanz gab
0,8283 gr. CO_2 und 0,1323 gr. H_2O

II. 0,4136 gr. Substanz gab
1,0646 gr. CO_2 und 0,1675 gr. H_2O

Berechnet auf	Gefunden:	
$C_{10}H_6OHCOOH$	I.	II.
$C =$ 70,31 %	70,30 %	70,2 %
$H =$ 4,25 %	4,5 %	4,5 %

Die Salze der durch ihre grosse Beständigkeit ausgezeichneten β-Naphtolcarbonsäure sind von denjenigen der α-Naphtolcarbonsäure wenig verschieden.

Das Natrium- und das Kaliumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren daraus in Blättchen.

Das Ammonsalz krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser bedeutend leichter löslich als die entsprechenden Salze der 2 beschriebenen isomeren Säuren.

Das Barytsalz krystallisirt auf Zusatz von Chlorbarium zur heissen, verdünnten Lösung des Ammonsalzes in gelblich gefärbten Blättchen mit $^1/_2$ Molekül Krystallwasser aus.

Die Bestimmung des Krystallwassers ergab 2,9737 gr. lufttrockene Substanz, verlor bei 110° 0,0545 gr. H_2O

Berechnet auf	Gefunden:
$\left[C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right]_2 Ba + {}^1/_2\, Aq$	
$H_2O =$ 1,7 %	1,8 %

Die Barytbestimmung ergab:

0,3105 gr. Substanz gab 0,1405 gr. $BaSO_4$

Berechnet auf	Gefunden:
$\left[C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right]_2 Ba$	
$Ba =$ 26,8 %	26,6 %

Das Kalksalz zeichnet sich vom Barytsalz nur durch seine geringere Löslichkeit aus.

Die Blei-, Silber- und Kupfersalze sind äusserst schwerlösliche mikrokrystallinische Niederschläge.

Der Aethylester $C_{10}H_6OHCOOC_2H_5$. Die Esterification gelingt in glattester Weise durch circa 4stündiges Erhitzen der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure. Ich hielt mich bei der Darstellung und Reinigung des Esters genau an das bei der Beschreibung des Aethylesters der α-Naphtolcarbonsäure besprochene Verfahren. Der Ester schmilzt bei 80°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in Wasser und wird vortheilhaft aus Methylalkohol umkryslallisirt.

Verbrennung.

0,3025 gr. Substanz gab 0,7963 gr. CO_2
0,1552 gr. H_2O

Berechnet auf $C_{10}H_6OHCOOC_2H_5$		Gefunden:
C =	72,2 %	71,8 %
H =	5,5 %	5,7 %

Die Dinitro-β-naphtolcarbonsäure.

$C_{10}H_4OHCOOH(NO_2)_2$

Während das Nitriren der α-Naphtolcarbonsäure erst nach vielen erfolglosen Versuchen gelang und ausserordentlicher Sorgfalt bedarf und die β-Naphtolcarbonsäure vom Schm.-P. 157° sich überhaupt nicht nitriren lässt, boten sich bei der Ausführung dieser Operation mit der β-Naphtolcarbonsäure vom Schm.-P. 216° absolut keine Schwierigkeiten dar. Ich erhielt die besten Resultate noch folgenden Bedingungen. 10 Gramm β-Naphtolcarbonsäure wurden in kleinen Portionen in circa 100cc farbloser Salpetersäure vom sp. Gw. 1,4 eingetragen und durch Wasserkühlung die Temperatur auf 15 — 17° erhalten. Die Naphtolcarbonsäure löst sich zuerst in der Salpetersäure auf. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung und erstarrt darauf zu einem Brei gelber seidenglänzender Krystallnadeln. Das Nitroprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Methylalkohol umkristallisirt. Eine Analyse ergab auf eine Dinitrosäure stimmende Werthe.

Die Dinitro-β-naphtolcarbonsäure schmilzt bei 254°, doch tritt schon bei 240 — 250° Zersetzung ein. Sie ist

sehr schwer löslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser und fällt aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von concentrirter Salzsäure fast quantitativ in hellgelben, feinen Nadeln aus. Die Dinitrosäure ist leicht löslich in Aethylalkohol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol und krystallisirt daraus in langen prismatischen Nadeln.

Die Salze der Dinitrosäure zeichnen sich durch ihre intensive orangerothe Farbe aus.

Das Ammonsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, sehr leicht in überschüssigem Ammoniak und wird aus ammoniakalischer Lösung durch Kohlensäure gefällt.

Das Natriumsalz ist ausserordentlich schwer löslich und fällt aus einer Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von Chlornatrium gallertartig aus. Ebenso bilden das Kalk- und das Barytsalz voluminöse Niederschläge, welche ich bisher nicht krystallisirt erhalten konnte.

Die Diamido-β-naphtolcarbonsäure.

Die Dinitrosäure amidirt sich äusserst leicht beim Kochen mit Zinn und concentrirter Salzsäure. Wie die Amido-α-naphtolcarbonsäure bildet auch die Diamido-β-naphtolcarbonsäure kein Zinndoppelsalz, sondern fällt analog der erstern als salzsaures Salz schon in der Wärme theilweise aus. Beim Erkalten erstarrt das Reactionsprodukt zu einem Brei prismatischer, farbloser Nadeln, welche abfiltrirt und aus verdünntem, mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol umkrystallisirt werden. Auch hier erwies sich das Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung als vorzügliches Mittel, das salzsaure Salz in langen farblosen Nadeln mit äusserst geringen Verlusten abzuscheiden.

Eine Chlorbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0,2700 gr. Substanz gab 0,2641 gr. $AgCl$.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_4\begin{matrix}OH\\COOH\\NH_2HCl\\NH_2HCl\end{matrix}$	
$Cl = 24{,}32\ \%$	$24{,}19\ \%$

Das salzsaure Salz der Diamidonaphtolcarbonsäure ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure und zerfällt in Berührung mit Alkohol oder Wasser schon in der Kälte in Salzsäure und die freie Amidoverbindung, welche sich als gelbe Kügelchen ausscheidet. Dieselbe ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, oxydirt sich an der Luft ziemlich rasch, löst sich in Alkalien und fällt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure wieder als salzsaures Salz aus, doch tritt in alkalischer Lösung rasch Oxydation ein.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure verwandelt sich die in absolutem, Salzsäure haltigen Alkohol suspendirte salzsaure Diamidoverbindung in einen grün gefärbten, mikrokrystallinischen Körper. Letzterer ist fast unlöslich in Alkohol und in Aether, zersetzt sich sofort mit Wasser und zerfällt, dem Lichte ausgesetzt, rasch in ein braunes Pulver. Beim Erhitzen verpufft das Reactionsprodukt ziemlich heftig; ferner lässt es sich mit *R*-Salz zu einem kirschrothen Azokörper combiniren. Es ist mir nicht geglückt, den Körper analysenrein zu erhalten, doch lässt sich aus dessen Eigenschaften folgern, dass derselbe als eine Tetrazoverbindung und nicht als Azinverbindung aufzufassen ist, somit die beiden Amidogruppen nicht in Orthostellung stehen. Um directe Beweise für die angeführten Folgerungen zu erhalten, unterwarf ich die Dinitro-β-naphtolcarbonsäure der Oxydation.

Die Oxydation der Dinitro-β-naphtolcarbonsäure

Ich löste 2,78 gr. Dinitrosäure in circa 20^{cc} Eisessig und fügte zur heissen Lösung in kleinen Mengen 4,69 gr. Chromsäure. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler destillirte ich den grössten Theil des Eisessigs mit Wasserdämpfen über, neutralisirte die Lösung mit Bariumcarbonat und erhielt sie zur vollständigen Abscheidung des Chromoxydes längere Zeit im Kochen. Zerlegte alsdann das Barytsalz des Oxydationsproduktes mit Soda und filtrirte. Aus dem angesäuerten Filtrat extrahirte ich mit Aether eine Substanz, die nach längerem Stehen im Exsiccator zu gel-

ben prismatischen Nadeln erstarrte und sich mit der Nitrophtalsäure (1. 2. 3.) identificiren liess. Das Produkt schmilzt bei 158°, Nitrophtalsäureanhydrid bei 164°. Aus der wässerigen Lösung fällt auf Zusatz von wenig Ammoniak ein in orangen Nadeln krystallisirendes, saures Ammonsalz aus, während beim Sättigen mit Ammoniak ein äusserst lösliches, neutrales Ammonsalz entsteht. Dieses Verhalten stimmt ganz mit dem von der *O*-Nitrophtalsäure überein. Ferner ergab eine Kaliumbestimmung des durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure, mit alkoholischer Kalilauge dargestellten, in Blättchen krystallisirenden, neutralen Kalisalzes ein auf die erwartete Verbindung stimmenden Werth.

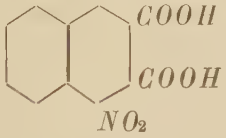
Kaliumbestimmung.

0,1145 gr. Substanz gab 0,0670 gr. Ka_2SO_4

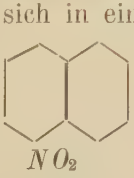
Berechnet auf	Gefunden:
$C_6H_3(COOKa)_2NO_2$	
Ka = 27,1 %	26,8 %

Aus diesem Resultat der Oxydation, sowie aus den bisher zum Abschluss gelangten Versuchen über die β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° ergibt sich folgendes über die Constitution dieser Säure.

Die Ueberführung der β-Naphtolcarbonsäure in die Mononitrophtalsäure von der Formel

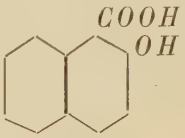


beweist, dass in der Dinitro-β-naphtolcarbonsäure die eine Nitrogruppe einziger Substituent des einen Benzolringes der Naphtalinformel ist und sich in einer α-Stellung befindet.

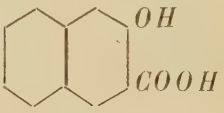


Hydroxyl, Carboxyl und die zweite Nitrogruppe sind in Folge dessen gemeinsame Substituenten des symetrischen Benzolkerns des Naphtalins. Da ferner durch den positiven

Erfolg der Hantzsch'schen Hydroxylamin-Reaction auf Ortho-oxycarbonsäureester, wie auch durch die Eisenreaction sich die Säure als Ortho-oxy-carbonsäure charakterisirt, so kommen, gestützt auf die Constitution des β-Naphtol, nur folgende zwei Structurformeln in Betracht.



I.



II.

Die grosse Beständigkeit der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° berechtigt zur Annahme der Formel I., welche durch die Kenntniss der β-Naphtol-β-carbonsäure wesentlich unterstützt wird und uns die Säure als β-Naphtol-α-carbonsäure darstellt.

V.

Zur Darstellung der β-Naphtol-α-carbonsäure.

Die beschriebene Darstellung der beständigen β-Naphtolcarbonsäure verläuft im Sinne der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese:

$$CO_2 + 2\,C_{10}H_7ONa = C_{10}H_6\begin{matrix}ONa\\COONa\end{matrix} + C_{10}H_7OH$$

denn es findet dabei Naphtolabspaltung statt, ohne dass die Bildung von Natriumcarbonat nachzuweisen ist. Zum Gelingen der Synthese ist die Anwendung von absolut reinem, trockenem β-Naphtolnatrium erforderlich, da sonst schon vor dem Eintreten der Reactionstemperatur die Salzmasse schmilzt und sich dadurch der Reaction entzieht. Ferner beobachtete ich, dass sich die Ausbeute an Oxycarbonsäure wesentlich verbessert, wenn das Naphtolnatrium im Wasserstoffstrom erhitzt und erst dann Kohlensäure darüber geleitet wird. Die Ausbeute an β-Naphtolcarbonsäure betrug nach diesem Verfahren circa 30 % des angewendeten Naphtols.

Der Umstand, dass nach Kolbe Kaliumphenolat in *P*-Oxybenzoësäure übergeführt wird, veranlasste mich, die Schmitt'sche Synthese von Oxycarbonsäuren auf Naphtolkalium anzuwenden.

Ich erhitzte absolut trockenes β-Naphtolkalium mit einem Ueberschuss flüssiger Kohlensäure auf 130°. Das Resultat dieses Versuches war eine quantitative Umsetzung des β-Naphtolkaliums in das Kaliumsalz der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 156°. Genau zu demselben Ergebniss gelangte ich durch sechsstündiges Erhitzen von Naphtolkalium mit flüssiger Kohlensäure auf 180°. Als ich nun aber das Reactionsprodukt nochmals mit flüssiger Kohlensäure im Autoclaven erhitzte und dabei die Temperatur circa 6 Stunden auf 230° hielt, war das Kaliumsalz der β-Naphtol-β-carbonsäure in dasjenige der β-Naphtol-α-carbonsäure verwandelt. Bei dieser Reaction findet in geringer Menge Naphtolabspaltung statt. Weitere Versuche belehrten mich, dass die Umwandlung schon bei 210° erfolgt, doch ist bei dieser Temperatur ein 8 — 10stündiges Erhitzen nothwendig, da sonst das Reactionsprodukt noch Kaliumsalz der β-β-Säure enthält. Diese Umsetzung gelingt in gleicher Weise mit Naphtolnatrium bei 6 — 8stündigem Erhitzen auf 230°, doch findet dabei etwas vermehrte Naphtolabspaltung statt.

Die Ausbeute an umkrystallisirter, reiner β-Naphtol-α-carbonsäure beträgt nach diesem Verfahren (aus dem Kaliumsalz) 85 % der theoretischen. Es ist daher ausgeschlossen, dass diese Umsetzung nach der von Ost[1]) beobachteten Ueberführung von neutralem, salicylsaurem Kalium in basisch para-oxy-benzoësaures Kalium verläuft und die Auffassung derselben als intermolekulare Umlagerung gerechtfertigt.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise sich das Kaliumsalz der β-β-Naphtolcarbonsäure beim Ueberleiten von Kohlensäure bei hoher Temperatur umsetzt. Ich erhitzte zu diesem Zwecke reines trockenes β-naphtol-β-carbonsaures Kalium im Kohlensäurestrom auf

[1]) Journal für praktische Chemie. [2] 11. 392.

270 — 280°. Schon bei 180° beobachtete ich Naphtolabspaltung. Aus dem geschmolzenen Reactionsprodukt konnte ich eine geringe Menge β-Naphtol-α-carbonsäure isoliren, die Umsetzung war jedoch eine höchst unvollständige, weil das vor der Reactionstemperatur abgeschiedene, geschmolzene Naphtol die Einwirkung der Kohlensäure verhinderte. Dieser Versuch zeigt, dass β-naphtol-β-carbonsaures Kalium sich im Kohlensäurestrom bei 270 — 280° im Sinne der Ost'schen Reaction

$$2\,C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COOKa\end{matrix}\Big|\begin{matrix}\beta\\\beta\end{matrix}\Big| = CO_2 + C_{10}H_7OH + C_{10}H_6\begin{matrix}OKa\\COOKa\end{matrix}\Big|\begin{matrix}\beta\\\alpha\end{matrix}\Big|$$

in das basische β-naphtol-α-carbonsaure Kalium umsetzt.

Uebersicht der bis jetzt bekannten Narbolcarbonsäuren.

Name.	Schm.-P.	Stellung.		Reaction mit Eisenchlorid.	Litteraturangabe.
		OH	*COOH*		
α-Oxynaphtoësäure α-Naphtolcarbonsäure	187°	α_1	β_1	Intensiv blaue Färbung.	Eller A. 152. 277; Schæffer A. 152. 291; Schmitt u. Burkard B. B. XX. 2701.
α-Oxynaphtoësäure	234 — 237°	α	α	Schmutzig violetter Niederschlag.	Battershall A. 168. 121. Stumpf A. 188. 4.
Oxy-α-naphtoësäure	169°	α_1	α_1	Kalisalz gibt violetter Niederschlag.	Eckstrand B. B. XIX. 1138.
α-Oxy-isonaphtoësäure	210 — 211°	α	β	Schmutzig rother Niederschlag	Battershall A. 168. 25. Stumpf A. 188. 12.
β-Naphtolcarbonsäure	157°	β_1	β_2	Blau-violette Färbung.	Kaufmann B. B. XV. 806. Schmitt u. Burkard B.B. XX. 2701.
β-Naphtol-β-carbonsäure	216°	β_1	α_1	Blau-violette Färbung.	Burkard B. B. XX. 2702.
β-Oxynaphtoësäure	245 — 246°	β	α	Keine.	Stumpf A. 188. 6.
γ-Oxynaphtoësäure	187°	β	α	Chocoladenfarbiger Niederschlag.	Stumpf A. 188. 8.

Zusammenstellung der Resultate vorliegender Arbeit.

I.

1) Durch Chlorkohlenoxyd wird die wässerige Lösung von α-Naphtolnatrium in α-Dinaphtylcarbonat, von β-Naphtolnatrium in β-Dinaphtylcarbonat übergeführt.

2) Die Isolirung von α- oder β-Naphtol aus einem beliebigen Gemenge der beiden ist vortheilhaft durch mehrmaliges fractionirtes Ueberführen in die Natriumsalze zu bewirken.

II.

1) α-Naphtolnatrium absorbirt flüssige Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, unter quantitativer Bildung von α-naphtylkohlensaurem Natrium. $CO(ONa)(OC_{10}H_7)$ Letzteres setzt sich beim Erhitzen auf 130° in das Natriumsalz der Schæffer'schen α-Oxynaphtoësäure um.

2) Zur Charakteristik derselben wurde dargestellt:

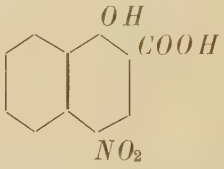
a) Die Salze und Ester der Säure.

b) Die Acetyl-α-naphtolcarbonsäure und Salze derselben.

c) Die Monobrom-α-naphtolcarbonsäure u. ihre Salze.

Beim Nitriren der α-Naphtolcarbonsäure entsteht:

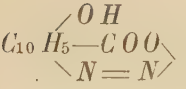
d) Die Mononitro-α-naphtolcarbonsäure von folgender Constitution.



e) Die α-Naphtolcarbonsäure lässt sich mit Sulfanilsäure combiniren zu Parazosulforylbenzol-α-naphtolcarbonsäure.

f) Die Reduction der Nitrosäure und die des Azokörpers führt zur α-Amido-α-naphtolcarbonsäure.

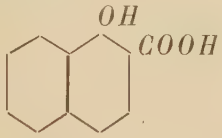
g) Das salzsaure Salz der Amido-α-naphtolcarbonsäure geht durch Diaziren in die freie Diazosäure



über.

h) Bei der Oxydation der Amidonaphtolcarbonsäure mit Chromsäure entsteht Phtalsäure, mit Brom α-Naphtochinon.

3) Die Constitutionsformel



entspricht den Eigenschaften der α-Naphtolcarbonsäure.

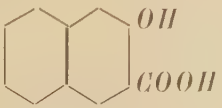
4) Aus Naphtolnatrium und α-Naphtolkalium bildet sich nach dem Kolbe-Lautermann'schen und dem Schmitt'schen Verfahren zur Darstellung von Oxycarbonsäuren unter den verschiedensten Bedingungen dieselbe Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 187°.

III.

1) Flüssige Kohlensäure addirt sich mit β-Naphtolnatrium zu β-naphtolkohlensaurem Natrium, welches sich beim Erhitzen auf 130° in das Natriumsalz der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 157° umlagert. Letztere ist identisch mit der von Kauffmann aus Salicylaldehyd dargestellten Oxynaphtoësäure.

2) Die Salze und Ester der β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 157°) sind denen der isomeren α-Naphtolcarbonsäure analog.

3) Die Constitutionsformel



entspricht der besprochenen Säure.

IV.

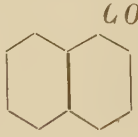
1) Reines β-Naphtolnatrium liefert unter den Schæffer'schen Reactionsbedingungen nach dem Kolbe'schen Ver-

fahren keine Oxycarbonsäure, dagegen bildet sich eine neue Isomere Schm.-P. 216 bei 280°.

2) Beim Nitriren der β-Naphtolcarbonsäure von Schmelzpunkt 216° wird eine Dinitrosäure gebildet, welche durch Amidiren glatt in die Diamido-β-naphtolcarbonsäure übergeht.

3) Durch Oxydation der Dinitrosäure entsteht *o*-Nitrophtalsäure.

4) Der β-Naphtolcarbonsäure vom Schm.-P. 216° kommt höchst wahrscheinlich die Constitution



zu.

V.

1) Die β-Naphtol-α-carbonsäure bildet sich glatt nach Schmitt'schem Verfahren aus β-Naphtolnatrium oder β-Naphtolkalium bei 230°.

2) β-Naphtol-β-carbonsaures Natrium oder Kalium verwandelt sich beim Erhitzen auf 230° mit flüssiger Kohlensäure in das neutrale Salz der β-Naphtol-α-carbonsäure.

3) β-Naphtol-β-carbonsaures Kalium wird im Kohlensäurestrom theilweise in das basische Kaliumsalz der β-Naphtolcarbonsäure verwandelt.

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium des kgl. Polytechnikums zu Dresden ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. R. Schmitt, für die mir jederzeit gewährte thatkräftige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.